

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^V$: ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНЕСЕННЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛОВ ОБЗОР

© 2018 Е. В. Томина, И. Я. Миттова, Л. С. Зеленина

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2018

Аннотация. Очерчен круг проблем, не позволяющих в полной мере реализовать огромный потенциал применения фосфида индия и арсенида галлия в твердотельной электронике. Проанализированы и обобщены классические и современные результаты по термическому оксидированию полупроводников $A^{III}B^V$, в том числе со стимуляцией процесса обработкой фотонами, магнитными импульсами и т.д. Особое внимание уделено рассмотрению фундаментального подхода к решению проблемы формирования наноразмерных функциональных пленок на $A^{III}B^V$, заключающегося в использовании обоснованно выбранных хемостимуляторов, вводимых в систему различными способами с целью изменения механизма процесса термооксидирования полупроводников с собственного на хемостимулированный. Это обеспечивает протекание новых интерфейсных реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями, что позволяет в едином процессе осуществить кинетический обход нежелательных стадий собственного оксидирования, снизить рабочие параметры (температура, время) процесса формирования пленок и одновременно управлять составом и свойствами функциональных пленок нанометрового диапазона толщины с достижением целевых характеристик.

Ключевые слова: фосфид индия, арсенид галлия, термооксидирование, хемостимулятор, наноразмерные плёнки.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/472>

I. ВВЕДЕНИЕ

Основным материалом твердотельной электроники на сегодняшний день является кремний, что обусловлено не только его собственными уникальными свойствами, но и возможностью создания на его поверхности однородной пленки высококачественного диэлектрика термическим оксидированием. В данный момент для технологии кремниевой микроэлектроники наблюдается переход с субмикронного уровня в нанометровый диапазон, что позволит обеспечить резкое повышение производительности и функциональной сложности вычислительных систем, их быстродействия, увеличение плотности размещения и уменьшение размеров элементов интегральных схем (интегральные схемы по топологии

65 нм, 28 нм являются мировым трендом развития электроники). Однако кремниевая технология при переходе в нанодиапазон сталкивается с проблемой исчерпания возможностей используемого материала, поскольку компании постоянно стремятся к более высокой производительности и более высокой плотности упаковки в своих продуктах [1].

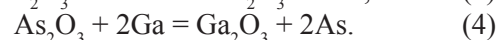
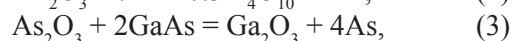
Для монокристаллического кремния характерна относительно невысокая подвижность носителей заряда для электронов, что значительно ограничивает быстродействие приборов. Кремний как материал не подходит для создания светоизлучающих приборов. На фоне этого особый интерес вызывают полупроводники типа $A^{III}B^V$, а именно, арсенид галлия (GaAs) и фосфид индия (InP), пос-

кольку по целому ряду характеристик, прежде всего, подвижности электронов [2–5], они превосходят Si и Ge. Результатом появления арсенид-галлиевой микроэлектроники стало создание на основе гетероструктур GaAs/GaAlAs эффективных и мощных инжекционных лазеров и светодиодов в диапазоне длин волн 600–900 нм. Фосфид индия оказался необходимым компонентом более сложных гетероэпитаксиальных структур. В результате этих работ возникла и быстро развилась InP-технология, составляющая в настоящее время значительную базу микро- и оптоэлектроники. Лазерные диоды на основе InP/InGaPAs/InP представляют собой ключевой элемент оптоэлектроники для волоконно-оптической связи, обработки, хранения информации и т.д., поскольку они перекрывают диапазоны наибольшей прозрачности оптоволокна (длины волн 1.3 и 1.55 мкм). В современной коммерческой и технической кабельной связи (межкомпьютерные связи, дальняя телефония, местные сети и т.д.) используются в основном именно эти гетеролазеры. Среди соединений A^{III}B^V InP представляет собой ближайший аналог GaAs. Как и GaAs, InP является прямозонным полупроводником в отличие от непрямозонного кремния. Ширина запрещенной зоны InP при комнатной температуре ($E_g = 1.34$ эВ) несколько меньше, чем у GaAs ($E_g = 1.42$ эВ). Сопоставление ряда других важнейших характеристик InP и GaAs показывает, что InP уступает GaAs лишь в величине низкополевой подвижности электронов ($4900 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ против $8500 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при 300 К), но по многим другим электрофизическим параметрам InP превосходит GaAs [6]. Энергетические параметры монокристаллической фазы InP и GaAs очень близки к параметрам монокристаллического кремния, что делает возможным изготовление гибридных приборов интегральной электроники, совместимых с кремнием [7]. Кроме реализации в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем [8–11] гетероструктуры на фосфиде индия и арсениде галлия находят множество других применений, например, в качестве фотодетекторов [12, 13], в полевых транзисторах на основе Gate stack technology [14], ячейках памяти [15], оптоэлектронных приборах [16], в солнечных элементах [17] и лазерах [18, 19].

Преимущества полупроводников InP и GaAs в сравнении с кремнием в значительной мере нивелируются отсутствием качественного и технологически совместимого диэлектрика, которым в кремниевой электронике выступает SiO₂, поскольку

ку собственные термические оксиды отличаются невысоким качеством и несовершенством формирующегося интерфейса. Одним из подходов к созданию изолирующих и пассивирующих слоев на поверхности фосфида индия и арсенида галлия является нанесение на поверхность полупроводников диэлектрических пленок различной толщины. Плотность состояний на границе раздела диэлектрик-полупроводник определяется способом создания интерфейса и подготовки поверхности полупроводника. Пассивация может осуществляться слоем естественного оксида, получаемого такими методами, как термическое или плазменное оксидирование, анодирование [20–22], эпитаксия, может быть реализована пассивация слоем инородного диэлектрика.

На основе классического подхода к рассмотрению процессов оксидирования полупроводников A^{III}B^V [23, 24] отрицательный канал связи между стадиями собственного термооксидирования [25] у GaAs направлен от A³ к B⁵, а у InP – в противоположном направлении:



Поэтому в ходе термического оксидирования полупроводников фосфор отнимает кислород у индия, тогда как для арсенида галлия имеет место обратная картина. В результате термооксидирования фосфида индия в пленках собственного оксида появляется неокисленный индий [26, 27], что приводит к их омической проводимости, а для арсенида галлия характерна сегрегация мышьяка в формирующихся оксидных пленках. Выделяющийся мышьяк в виде преципитатов либо возникающих антиструктурных дефектов As_{Ga}, по мнению [28, 29], является основной причиной высокой концентрации поверхностных электронных состояний и пиннинга уровня Ферми.

Для InP уровень Ферми закрепляется ближе к дну зоны проводимости (за что, по мнению [30], ответственны вакансии фосфора), а плотность поверхностных электронных состояний на границе раздела собственный оксид/InP на порядок меньше, чем для GaAs. И если собственный оксид на фосфиде индия представляет чистый фосфат, имеющий большую ширину запрещенной зоны, это обеспечивает достаточный потенциальный барьер, препятствующий инжекции электронов из InP в оксид.

В [31, 32] проанализированы процессы оксидирования GaAs при температурах порядка 700 К и комнатной температуре. Установлено, что оксидирование GaAs при комнатной температуре является одностадийным процессом с одновременным окислением галлия и мышьяка. Оксидирование при высоких температурах рассматривается как двухстадийный процесс, где на первой стадии происходит окисление и Ga и As, а на второй образуется только Ga₂O₃. Показано, что Ga₂O₃ является основным компонентом оксидной пленки, а на границе раздела оксид галлия/арсенид галлия обнаружен недоокисленный мышьяк. Строение пленки естественного оксида на поверхности InP согласно [33] отличается от строения оксида на поверхности GaAs. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности InP показывает наличие в основном In₂O₃ и небольших следов InPO₃ и InPO₄, хотя термодинамически равновесным с поверхностью InP является InPO₄. Рост содержания InPO₄ фиксировался при термическом и фотостимулированном оксидировании поверхности, причем элементарный фосфор на поверхности InP не наблюдался, в отличие от GaAs, на поверхности которого почти всегда обнаруживается элементарный мышьяк.

Весьма интересна работа [34], где методом сканирующей туннельной микроскопии исследована пленка собственного оксида *n*-GaAs (100). Установлено, что оксид образован плотно смыкающимися между собой кластерами оксидов галлия, мышьяка и, возможно, свободного As. Фрактальная структура поверхности кластеров представляет собой три уровня подобных элементов зерновидной формы, пространственные размеры которых удовлетворяют соотношению 9:3:1. Рост кластеров останавливается после образования элементов второго уровня, когда затрудняется диффузия реагентов через пленку оксида и протекание реакции замещения вследствие плотного смыкания кластеров между собой. Поэтому непосредственно на *n*-GaAs располагается наиболее плотный слой из Ga₂O₃. Третий более рыхлый слой, состоящий из As₂O₃ и (или), возможно, As, заканчивает формироваться после протекания реакции окисления. В [35] установлено, что в результате термостимулированной поверхностной автосегрегации в зависимости от условий отжига (температуры, длительности, вакуумирования) арсенид галлия диссоциирует с образованием на поверхности субмикронных нестехиометрических слоев либо выделенных фаз мышьяка, галлия, оксида галлия. Наноморфология поверхности представляет собой наночасти-

цы мышьяка и галлия размером 10–200 нм, их агломераты, а также нано- и микрокристаллиты оксида галлия, объединенные в пластинчатые или цепочечные конфигурации.

Методом объемно-структурного соответствия [36, 37] был проанализирован начальный этап образования собственного оксида на арсениде галлия [38]. На начальной стадии хемосорбция молекул кислорода поверхностью (110) GaAs осуществляется взаимодействием молекулы O₂ с двумя ближайшими друг к другу атомами As с образованием связей донорно-акцепторного типа, когда донор As отдает акцептору O свою свободную пару 4s² электронов. При малых концентрациях кислорода адсорбция не приводит к разрыву связей Ga–As. С ростом концентрации O₂ начинается реконструкция поверхности, протекающая через преобразование слоя As–O–O–As в слой – As–O–Ga–O–As – с разрывом связей между атомами Ga поверхности (110) и атомами As нижележащей поверхности (440). Дальнейшая хемосорбция кислорода сопровождается окислением и атомов As, и атомов Ga с разрывом связей Ga–As.

Авторы [39] методами сканирующей туннельной микроскопии и фотоэмиссионной спектроскопии обнаружили, что в процессе термического оксидирования фосфида индия и арсенида галлия осуществляется кислородно-индуцированная реконструкция поверхности полупроводников, зависящая от температуры и давления кислорода и приводящая к формированию слоев оксида на поверхности A^{III}B^V со стабильным интерфейсом. По мнению авторов [39] это открывает новые подходы к формированию МОП-структур на основе полупроводников этого типа.

Оксидирование сложных полупроводников A^{III}B^V имеет огромное значение в других технологических контекстах, таких как создание оптоэлектронных устройств, солнечных элементов просветляющих покрытий и т.д. Так, в [40] методом термического оксидирования InP получены гетеропереходы *n*-Ox/*p*-InP и установлено, что для них в широкой спектральной области от 1.4 до 2.5 eV квантовая эффективность фотопреобразования остается на максимальном уровне (по некоторым параметрам гетеропереходы *n*-Ox/*p*-InP даже превосходят ИТО (Indium Tin Oxide/In-структуры). Авторы делают вывод, что термооксидирование InP в воздушной среде может найти широкое применение в разработках дешевых и высокоэффективных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения.

Влияние предварительной импульсной магнитной обработки на кинетику оксидирования фосфида индия исследовано в [41, 42]. Установлено, что при использовании обработки импульсными магнитными полями (ИМП) фосфида индия скорость реакции на поверхности полупроводника увеличивается. Основным фактором, ответственным за чувствительность кристаллов $A^{III}B^V$ к ИМП, по мнению авторов, является наличие комплексов собственных точечных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. На первом этапе ИМП-индуцированный распад этих дефектных комплексов в глубине кристалла сопровождается появлением подвижных вакансий фосфора, диффундирующих из объема кристалла к поверхности, что эквивалентно «залечиванию» их в объеме кристалла атомами фосфора, диффундирующими с поверхности. Это приводит к обогащению приповерхностного слоя индием, изменению топологии поверхности, увеличению количества структурных дефектов, то есть происходит активация поверхности, что и увеличивает скорость роста пленок в процессе оксидирования. На втором этапе начинается диффузия атомов индия из поверхностных областей вглубь кристалла, что приводит к уменьшению дефектности оксидных пленок и улучшает их диэлектрическую прочность.

Таким образом, термическое оксидирование является простым, воспроизводимым и экономичным методом формирования наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок на полупроводниках $A^{III}B^V$ при решении следующих задач:

1. Подавления негативных стадий собственного оксидирования $A^{III}B^V$, приводящих для фосфидов к обогащению пленок металлическим компонентом (A^{III}) и появлению в них омической проводимости, для арсенидов - к накоплению элементарного мышьяка на внутренней границе раздела;

2. Снижения рабочих параметров процесса термооксидирования $A^{III}B^V$ для подавления деградации формируемых гетероструктур;

3. Осуществления быстрого роста регулярных пленок нанометрового диапазона толщины для предотвращения заметного испарения летучего компонента, в том числе и в окисленном состоянии.

4. Прецизионного управления составом и наноструктурой пленок, которое обеспечит необходимый целевой набор свойств и характеристик, достижимых и воспроизводимых для пленок толщиной менее 100 нм.

II. ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ $A^{III}B^V$

Решение вышеуказанных задач возможно за счет использования обоснованно выбранных хемостимуляторов, вводимых в систему в процессе термооксидирования полупроводниковой матрицы, с целью изменения механизма процесса термооксидирования A^3B^5 с собственного на хемостимулированный. Введение хемостимуляторов обеспечивает протекание новых интерфейсных реакций с кинетически сопряженными и гетерогенно-каталитическими стадиями, что позволяет осуществить кинетический обход нежелательных стадий собственного оксидирования, снизить рабочие параметры (температура, время) процесса формирования пленок и одновременно модифицировать состав и свойства функциональных пленок нанометрового диапазона толщины с достижением целевых характеристик.

В качестве хемостимуляторов могут использоваться оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды *p*- и *d*-элементов, композиции индивидуальных хемостимуляторов и сложные соединения. Вполне закономерно, что именно физико-химическая природа хемостимулятора определяет способ его введения в систему – через газовую фазу или непосредственно на поверхность полупроводника [43]. Для нанесения хемостимуляторов на $A^{III}B^V$ применяются две группы методов: жёсткие – магнетронное распыление, электровзрыв, молекулярно-лучевая эпитаксия и т.д. [44, 45], воздействующие на поверхность еще до начала процесса оксидирования, и мягкие – золь-гель процессы, низкотемпературные MOCVD и т. д. [46], практически не изменяющие поверхность при модифицировании.

Значительным возрастанием скорости процесса по сравнению с собственным и модификацией состава и свойств пленок характеризовалось термооксидирование арсенида галлия и фосфида индия при введении в систему через газовую фазу хлоридов и оксохлоридов [47–54], а также солей со сложными анионами [55, 56]. В качестве хемостимулирующих агентов в этих случаях выступали преимущественно продукты их термолитиза (оксохлориды и оксиды разного состава), выделяющиеся в активном состоянии. Представляется логичным вводить такие соединения через газовую фазу, поскольку проблематично их нанесение на поверхность полупроводников в виде слоя контролируемой толщины, а продукты распада (хлороводород, оксиды азота, серы

и т. д.) вызывают подтравливание и эрозию полупроводниковой подложки. Однако образуясь в газовой фазе, когда в потоке кислорода только малое их количество достигает поверхности полупроводника, они могут положительно влиять на свойства синтезируемых пленок.

Сульфиды, выступающие в качестве хемостимуляторов, помимо ускорения синтеза пленок при сниженных рабочих параметрах процесса по сравнению с собственным оксидированием, обеспечивают достижение целевых электрофизических характеристик [57–61]. Однако их хемостимулирующий эффект реализуется только при нанесении на поверхность полупроводника мягким методом за счет протекания транзита серы [61, 62], тогда как при попытке использования жестких методов формирования слоя хемостимулятора сульфиды разлагаются.

Оксиды металлов являются соединениями, которые можно вводить в систему различными спо-

собами. Оксиды *p*-элементов выступают эффективными хемостимуляторами термооксидирования $A^{III}B^V$ как при введении их через газовую фазу [63–66], так и при нанесении на поверхность полупроводниковой подложки [67–70]. В [67] была доказана реализация транзитной передачи кислорода оксидом свинца компонентам полупроводника GaAs при термическом отжиге гетероструктур PbO/GaAs в аргоне, когда формирование оксидной пленки на GaAs осуществляется в условиях отсутствия кислорода, кроме входящего в состав хемостимулятора. Для всех оксидов *p*-элементов независимо от способа введения в систему (из газовой фазы либо нанесение на поверхность) характерен транзитный механизм действия в процессах термооксидирования арсенида галлия и фосфида индия, что и следовало ожидать из общехимических соображений (табл. 1). Но даже для одного и того же оксида-транзистора способ введения в систему

Таблица 1. Характеристики процессов термооксидирования GaAs и InP под воздействием оксидов-хемостимуляторов, введенных из газовой фазы и нанесенных на поверхность полупроводника (гетероструктуры)

[Table 1. Characteristics of the processes of thermooxidation of GaAs and InP under the influence of oxides-chemical stimulator introduced from the gas phase and deposited on the surface of a semiconductor (heterostructure)]

Полупроводник [Semiconductor]	Хемостимулятор [Chemical stimulator]	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]	Ускорение, раз [Acceleration, times]	Диэлектрическая прочность, В/см [Dielectric strength, V/cm]
Газовая фаза [Gas phase]				
GaAs	GeO ₂	110	3	(5–7) · 10 ⁵
	SnO	130	3	(5–8) · 10 ⁵
	PbO	158	3	(30–70) · 10 ⁵ (газочувствительные свойства) [(gas-sensitive properties)]
	Sb ₂ O ₃	199	26	(8–20) · 10 ⁵ (газочувствительные свойства) [(gas-sensitive properties)]
	Bi ₂ O ₃	240	2	14 · 10 ⁵ (газочувствительные свойства) [(gas-sensitive properties)]
InP	Sb ₂ O ₃	133	13–15	(2–5) · 10 ⁵
	PbO	175	2	(3–8) · 10 ⁵
Гетероструктуры [Heterostructures]				
GaAs	PbO	180	17	(1–6) · 10 ⁵
	Sb ₂ O ₄	226	17	
	Bi ₂ O ₃	159	7	
InP	Sb _x O _y	212		(4–12) · 10 ⁵
	PbO	175		(2–5) · 10 ⁶

существенно влияет на особенности его хемостимулирующего воздействия. Так, при оксидировании фосфида индия с напыленным на поверхность слоем оксида свинца в сравнении с введением PbO через газовую фазу (табл. 1) температурный интервал синтеза оксидно-фосфатных пленок снижается, степень окисленности компонентов подложки возрастает, усиливается процесс солеобразования в ходе вторичных взаимодействий оксидов, улучшаются электрофизические характеристики формируемых пленок.

При использовании вместо индивидуальных хемостимуляторов композиций оксидов *p*-элементов были выявлены синергетические эффекты совместного воздействия хемостимуляторов, заключающиеся во взаимном усилении либо ослаблении хемостимулирующей активности оксидов композиций, определены оптимальные составы композиций и режимы оксидирования, позволяющие максимально обеспечить высокие скорости формирования пленок и снизить рабочие параметры термооксидирования [71, 72]. Применение композиций оксидов, один из которых является хемостимулятором, а второй – инертным компонентом (Al₂O₃, Ga₂O₃) позволяет прецизионно управлять содержанием оксида-хемостимулятора в растущих на поверхности GaAs и InP пленках (до 5 % с шагом 0.3 %), а, следовательно, и их свойствами [73, 74].

При транзитном взаимодействии хемостимулятора с полупроводником осуществляется восстановление оксида до *p*-элемента, что в определенной мере затрудняет возобновление актов транзита (рис. 1). При этом происходит частичное окисление металла, в данном случае свинца, кислородом до оксида, но на развитых стадиях процесса эффект хемостимулирующего воздействия оксидатранзитора несколько снижается. Реализация транзитного, а не каталитического механизма действия

хемостимулятора как при введении оксида свинца через газовую фазу, так и при нанесении слоя PbO на поверхность полупроводника, обусловлена исключительно физико-химической природой оксида свинца, и прежде всего, отсутствием нескольких стабильных степеней окисления свинца.

Перспективно использование в качестве хемостимуляторов *d*-металлов, имеющих несколько стабильных степеней окисления, поскольку при переходе в кислородной среде в оксидные формы, они могут проявлять хемостимулирующее воздействие, в том числе и по каталитическому механизму.

III. ХЕМОСТИМУЛИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ *d*-МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ GaAs и InP

Согласно [75, 76] среди каталитических процессов выделяется большой класс окислительно-восстановительных каталитических реакций, связанных с переходом электронов. Типичными катализаторами таких реакций являются переходные металлы, что объясняется присутствием у них большого числа *d*-орбиталей разной симметрии, большей их диффузностью в сравнении с *s*, *p*-орбиталями, наличием значительного числа состояний с разной степенью окисления, сравнительно мало различающихся по энергии и обладающих легкостью электронных переходов. Характеристики *d*-металлов позволяют использовать их как легирующие добавки для синтеза магнитных полупроводников [77, 78], создания различных композитных гетероструктур [79, 80].

Необходимо отметить, что при использовании в качестве хемостимуляторов *d*-металлов вероятность разветвления процесса оксидирования GaAs и InP за счет новых положительных каналов связи выше, нежели в случае *p*-металлов, прежде всего, за счет су-

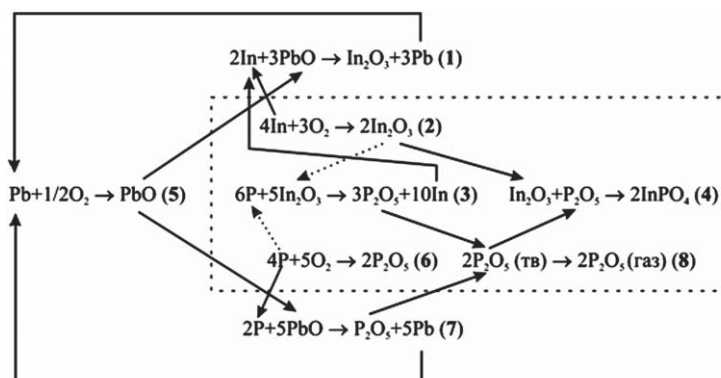


Рис. 1. Механизм процесса термического оксидирования фосфида индия при введении PbO в газовую фазу
[Fig. 1. The mechanism of the thermal oxidation process of indium phosphide when PbO is introduced into the gas phase]

ществования *d*-элемента в нескольких степенях окисления в условиях эксперимента. Выбор Ni, Co, V в качестве хемостимуляторов процессов термоокисления GaAs и InP позволяет проследить реализацию как транзитного, так и каталитического механизма хемостимулирующего воздействия [81–87].

Термоокисление гетероструктур Ni(Co,V)/InP(GaAs), за исключением V/InP, осуществляется

по транзитному механизму, о чем свидетельствуют значения эффективной энергии активации (ЭЭА), сравнимые либо превышающие ЭЭА процессов собственного окисления полупроводников при значениях $n_{cp} < 0.5$ (табл. 2), расход хемостимуляторов-транзиторов (табл. 3), увеличение времени хемостимулирующего действия транзистора с ростом толщины нанесенного слоя.

Таблица 2. Кинетические параметры процессов термоокисления GaAs и InP под воздействием наноразмерных слоев металлов на поверхности

[Table 2. Kinetic parameters of the processes of thermooxidation of GaAs and InP under the action of nanosized metal layers on the surface]

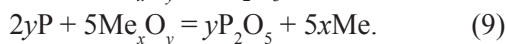
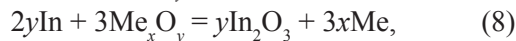
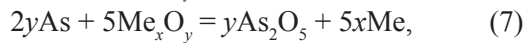
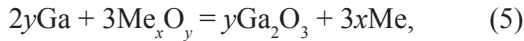
Гетероструктура, метод формирования, характеристики [Heterostructure, method of formation, characteristics]	$n_{cp} \pm \Delta n_{cp}$ в уравнении $d = (k\tau)^{n_{cp}}$ [$n_{av} \pm \Delta n_{av}$ in equation $d = (k\tau)^{n_{av}}$]	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]	Относительный прирост толщины плёнок, электрофизические параметры [Relative increase film thickness, electrical parameters]
Ni (50 нм)/GaAs, вакуумно-термическое испарение [Ni (50 нм)/GaAs, vacuum-thermal evaporation]	0.35 ± 0.03	317	до 30 % [up to] $\rho = 3 \times 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 9 \times 10^5 \text{ В/см}$ [V/cm]
Co(50 нм)/GaAs, вакуумно-термическое испарение [Co(50 нм)/GaAs, vacuum-thermal evaporation]	0.60 ± 0.03	16	до 25–30 % [up to] $\rho = 2 \times 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 3 \times 10^5 \text{ В/см}$ [V/cm]
Ni(80 нм)/InP, магнетронное распыление [Ni(80 нм)/InP, magnetron sputtering]	0.16 ± 0.03	351	до 50 % [up to] $\rho = 2 \times 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 1.7 \times 10^6 \text{ В/см}$ [V/cm]
Co (80 нм)/InP, магнетронное распыление [Co (80 нм)/InP, magnetron sputtering]	0.11 ± 0.03	490	до 60 % [up to] $\rho = 1.7 \times 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 1.5 \times 10^6 \text{ В/см}$ [V/cm]
V(50 нм)/GaAs, магнетронное распыление [V(25 нм)/GaAs, magnetron sputtering]	$0.16 \pm 0.01 /$ 0.05 ± 0.01	190/635	до 55 %/10 % [up to]
V(25 нм)/GaAs, магнетронное распыление [V(25 нм)/GaAs, magnetron sputtering]	$0.23 \pm 0.01 /$ 0.09 ± 0.01	205/336	до 60 %/15 % [up to] $\rho = 3 \times 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 7 \times 10^5 \text{ В/см}$ [V/cm]
V(25 нм)/InP, магнетронное распыление [V(25 нм)/InP, magnetron sputtering]	0.27 ± 0.03	40	до 100 % [up to] $\rho = 1.5 \times 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; [Om · cm;] $E = 1.8 \times 10^6 \text{ В/см}$ [V/cm]
V(15 нм)/InP, магнетронное распыление [V(15 нм)/InP, magnetron sputtering]	0.37 ± 0.05	45	до 95 % [up to]
Эталон GaAs, собственное окисление [Reference GaAs, own oxidation]			ЭЭА = 110 кДж/моль [EEA = 110 kJ/mol]
Эталон InP, собственное окисление [Reference InP, own oxidation]			ЭЭА = 273 кДж/моль [EEA = 273 kJ/mol]

Таблица 3. Состав пленок, сформированных окислением гетероструктур Ni(Co)/InP (данные ИК спектроскопии (ИКС)) [88–90]

[Table 3. Composition of films formed by oxidation of heterostructures Ni(Co)/InP (IR spectroscopy data) [88–90]

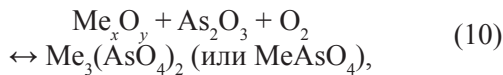
Гетеро структура [Heterostructure]	Режим окислирования [Oxidation mode]		Соединения (частоты, см ⁻¹) [Compounds (frequency, cm ⁻¹)]	
	T, °C	τ, мин [τ, min]	InP	MeO
Ni/InP	неокислированная [unoxidized]		InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565)	NiO (430)
	510	100	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	NiO (430) Ni ₂ O ₃ (725) Ni ₃ (PO ₄) ₂ (1083, 1140) Ni ₂ P ₂ O ₇ (968)
	530	100	InP 625, 653, 683 In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	NiO (430) Ni ₂ O ₃ (725) Ni ₃ (PO ₄) ₂ (1083, 1140) Ni ₂ P ₂ O ₇ (968)
	550	100	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	Ni ₃ (PO ₄) ₂ (1083, 1140) Ni ₂ P ₂ O ₇ (968) Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (1020, 1112)
	590	100	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	Ni ₃ (PO ₄) ₂ (1083, 1140) Ni ₂ P ₂ O ₇ (968) Ni ₂ P ₄ O ₁₂ (1020, 1112)
Co/InP	неокислированная [unoxidized]		InP (625, 653, 683)	Co ₃ O ₄ (660 и 1460) CoO (590, 846)
	550	30	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	Co ₃ O ₄ (660 и 1460) CoO (590, 846) Co ₂ O ₃ (550) Co ₃ (PO ₄) ₂ (960)
	550	60	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	CoO (590, 846) Co ₂ O ₃ (550) Co ₃ (PO ₄) ₂ (960) Co ₂ P ₂ O ₇ (1194)
	550	100	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	Co ₃ (PO ₄) ₂ (960) Co ₂ P ₂ O ₇ (1194)
	590	10	InP 625, 653, 683 In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	CoO (590, 846) Co ₃ O ₄ (660 и 1460) Co ₂ O ₃ (550) Co ₃ (PO ₄) ₂ (960) Co ₂ P ₄ O ₁₂ (1117, 1282, 1310)
	590	100	InP 625, 653, 683 In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (1060, 1092) In(PO ₃) ₃ (787, 1025)	Co ₃ (PO ₄) ₂ (960) Co ₂ P ₂ O ₇ (1194) Co ₂ P ₄ O ₁₂ (1117, 1282, 1310)

По мере превращения слоя напыленного металла в оксид (NiO для никеля, CoO, Co₃O₄, Co₂O₃ для кобальта, V₂O₅ для ванадия) в результате его взаимодействия с компонентами полупроводника значительно повышается степень окисленности A^{III} и B^V по сравнению с собственным оксидированием полупроводников в тех же условиях (термодинамические расчеты подтверждают протекание этих реакций):



Выделившийся в ходе транзитных взаимодействий металл может окисляться продифундировавшим кислородом с частичной регенерацией транзитора.

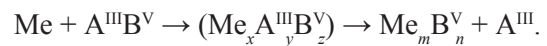
Фосфаты и арсенаты, являющиеся продуктами вторичного взаимодействия соответствующих оксидов, при оксидировании гетероструктур Ni(Co)/InP(GaAs), V/GaAs за счет быстрого нарастания концентрации оксидов A^{III} и B^V в ходе транзитных взаимодействий формируются в гораздо более мягких температурно-временных режимах, нежели при собственном оксидировании GaAs и InP по реакциям (без учета коэффициентов):



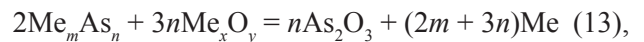
В силу гораздо большей кислотности оксидов фосфора по сравнению с оксидами мышьяка процессы фосфатообразования выражены гораздо ярче, а спектр образующихся фосфатов намного шире, тогда как арсенаты представлены в основном ортоарсенатами.

При формировании наноразмерных слоев никеля, кобальта и ванадия на поверхности InP и GaAs как магнетронным, так и вакуумно-термическим методом образуется граница раздела с композиционно неоднородной переходной областью Me_xA^{III}_yB^V_z, отличающейся от контактирующих фаз химическим составом, структурой и морфологией. Согласно [91], формирующиеся границы раздела при создании гетероструктур Me(Ni,Co,V)/InP(GaAs) являются химическими активными. В соответствии с [92–95] для всех наносимых на поверхность фосфида индия и арсенида

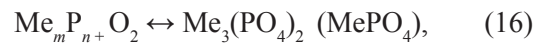
галлия наноразмерных слоев *d*-металлов, вне зависимости от метода (магнетронное распыление, термическое испарение) в рамках данного способа введения хемостимулятора в систему (нанесение на поверхность полупроводника), методами рентгенофазового анализа (РФА) и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) (табл. 4, 5) обнаружено взаимодействие металла и полупроводника на внутренней границе раздела (наличие в пленках NiAs, CoP₂, Ni₃P₂, VP) уже на стадии напыления (или в первые моменты термооксидирования), что в общем виде можно представить следующим образом:



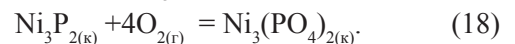
Таким образом, интерфейсные превращения, заключающиеся во взаимодействии металла и полупроводника с образованием Me_xA^{III}_yB^V_z и последующим преимущественным выделением фосфидов и арсенидов наносимого металла, определяют начальную стадию оксидирования гетероструктур Me(Ni,Co,V)/A^{III}B^V и в значительной мере «программируют» дальнейший процесс. Образовавшиеся в ходе термической трансформации переходной области Me_xA^{III}_yB^V_z арсениды и фосфиды взаимодействуют с оксидами переходных металлов в соответствии с уравнениями:



Альтернативными реакциями окисления фосфидов и арсенидов с развитием процессов во времени могут выступать их взаимодействия с продифундировавшим к внутренней границе раздела кислородом с образованием фосфатов и арсенатов (без учета коэффициентов):



Например, для образующегося при оксидировании Ni/InP фосфида Ni₃P₂ согласно данным [95]:



Схемы механизмов термооксидирования Me(Ni,Co,V)/GaAs и Me(Ni,Co)/InP в общем виде с идентификацией стадий по конечному продукту представлены на рис. 2.

Выбор метода формирования гетероструктур Ni(Co)/GaAs (магнетронное распыление или вакуумно-термическое испарение) оказывает значительное влияние на процесс их термооксидирования. В случае термически сформированных

Таблица 4. Фазовый состав пленок, сформированных окислением гетероструктур Ni/GaAs и Co/GaAs (данные РФА, [96, 97])

[Table 4. Phase composition of films formed by oxidation of heterostructures Ni/GaAs and Co/GaAs (XRD data, [96, 97])]

Гетероструктура [Heterostructure]	Режим окисления [Oxidation mode]		Определяемая фаза [Determined phase]	Межплоскостные расстояния, d, Å [Interplanetary distances, d, Å]
	T, °C	τ, мин [τ, min]		
Ni/GaAs	490	10	GaAs	3.278
			Ga ₂ O ₃	2.81
			As ₂ O ₅	3.11; 1.96
			Ni ₂ O ₃	2.02
			NiAs	2.65
	490	100	GaAs	3.278
			Ga ₂ O ₃	2.81
			As ₂ O ₅	3.11; 1.96
			Ni ₂ O ₃	2.02
			NiAs	2.65
	530	100	GaAs	3.278
			Ga ₂ O ₃	2.81
			As ₂ O ₅	3.11; 1.96
			Ni ₂ O ₃	2.02
			NiAs	2.65
			Ni ₃ (AsO ₄) ₂	2.373; 1.70; 1.56
Co/GaAs	450	100	GaAs	3.278; 1.63
			Ga ₂ O ₃	3.562, 2.371
			As ₂ O ₃	2.777
			CoO	2.139
			Co ₂ O ₃	1.782
	510	30	GaAs	3,278; 1.63
			Ga ₂ O ₃	3.562; 2.371
			As ₂ O ₃	6.39; 2.777
			CoO	2.139
			Co ₂ O ₃	1.782
	510	100	GaAs	3.278; 1.63
			Ga ₂ O ₃	3.562, 2.371
			As ₂ O ₃	6.39; 2.777
			CoO	2.139
			Co ₂ O ₃	1.782

Таблица 5. Идентификация соединений по данным УМРЭС для оксидированных гетероструктур Ni/InP
 [Table 5. Identification of compounds according to URES data for oxidized heterostructures Ni/InP]

Температура, °C [Temperature, °C]	Время, мин [Time, min]	Напряжение, kV [Voltage, kV]		
		1.5	3	6
530	60	[PO ₄ ³⁻]	Ni _x P _y [PO ₄ ³⁻]	InP Ni _x P _y P
550	60	[PO ₄ ³⁻]	[PO ₄ ³⁻] Ni _x P _y	InP P
550	100	[PO ₄ ³⁻]	[PO ₄ ³⁻]	InP Ni _x P _y P

гетероструктур продукты термического распада Me_xGa_yAs_z, например, NiAs, присутствуют в пленках при низких температурах и малых временах оксидирования, а при магнетронном – при всех режимах оксидирования (табл. 4). Магнетронное формирование гетероструктур способствует стабилизации оксидов наносимых металлов в неустойчивой степени окисления Ni₂O₃ и Co₂O₃ (табл. 4), тогда как при вакуумно-термическом напылении металлы присутствуют в пленках в виде наиболее стабильных оксидов NiO и Co₃O₄. Для магнетронных гетероструктур Me/GaAs арсенаты фиксируются уже на начальных этапах оксидирования (инфракрасная спектроскопия), тогда как в случае термически синтезированных Me/GaAs образование арсенатов отмечается на развитых этапах процесса и при более высоких температурах.

Результаты электрофизических измерений оксидированных гетероструктур Me(Ni,Co,V)/GaAs и Me(Ni,Co)/InP показывают достаточно хорошие электрофизические характеристики образующихся наноразмерных пленок (ρ ~ 10⁸–10⁹ Ом·см) по сравнению с пленками, выращенными собственным оксидированием полупроводников (ρ < 10⁶ Ом·см).

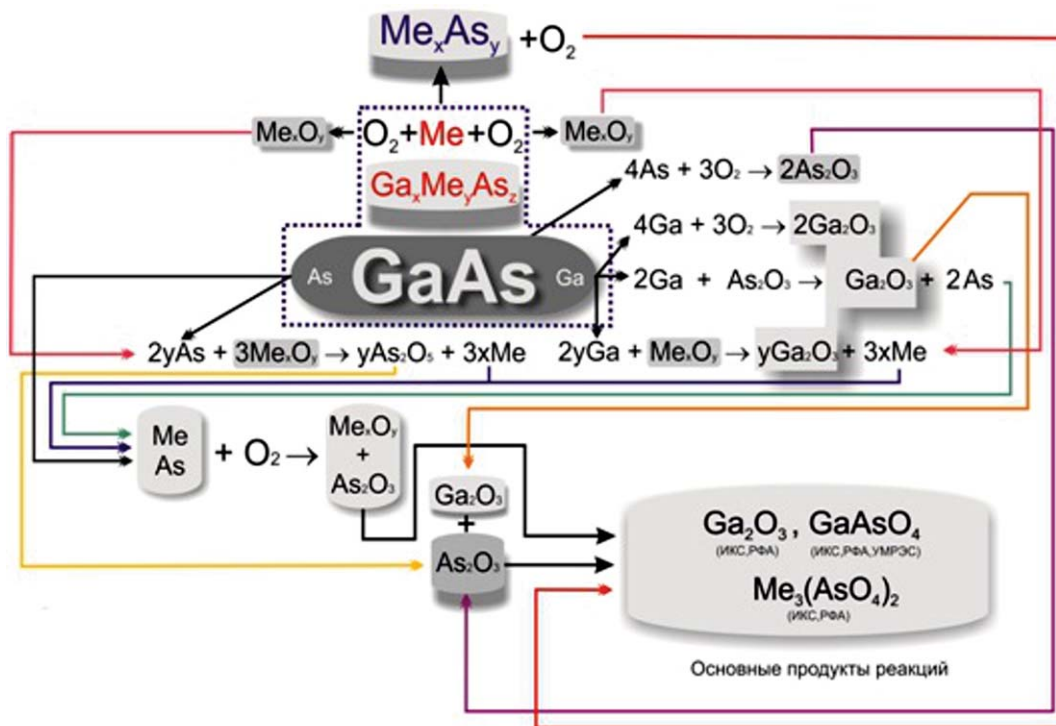
Для гетероструктуры V/InP реализуется синхронный каталитический механизм оксидирования, что проявляется резким снижением (более чем в 6 раз) ЭЭА процесса по сравнению с ЭЭА собственного оксидирования фосфида индия (табл. 2), относительным приростом толщины пленок до 100 %, независимостью значения ЭЭА от толщины слоя нанесенного металла (25 и 15 нм), регенерацией V₂O₅ в каталитическом цикле V⁴⁺ ↔ V⁵⁺. Доказательством легкости и обратимости перехода V⁵⁺ ↔ V⁴⁺ является обнаружение методом РФА кислородных соединений ванадия V₃O₇ и V₄O₉,

выступающих участниками серии фазовых превращений [76]:

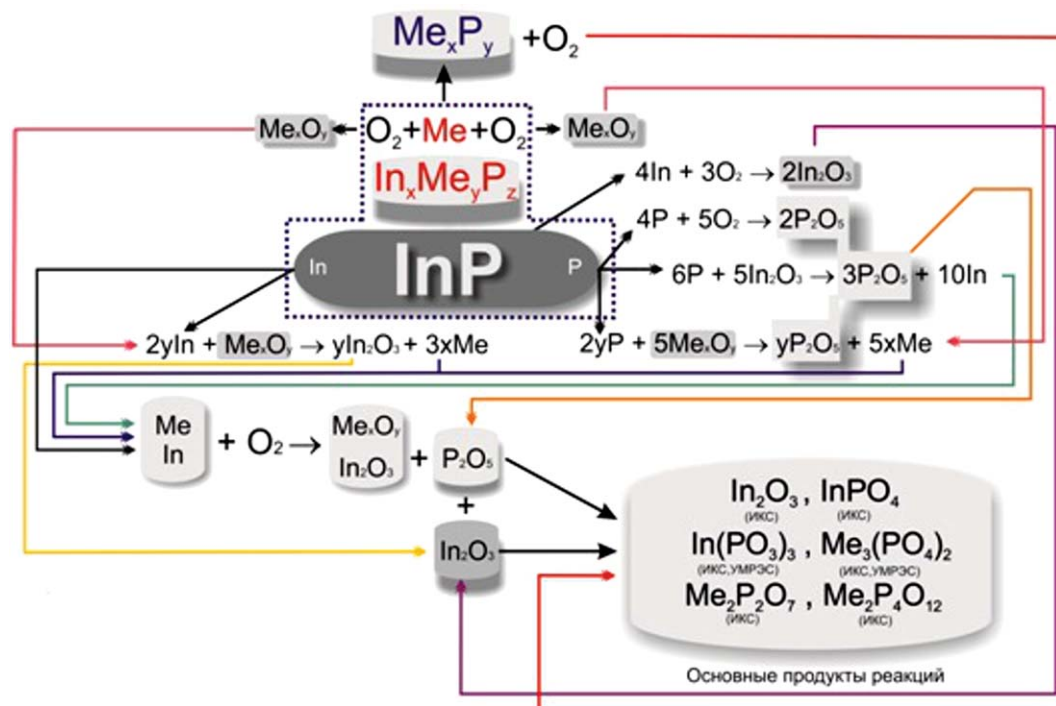


При взаимодействии образующегося при окислении наноразмерного слоя металла совокупности оксидных форм ванадия с компонентами подложки InP по каталитическому типу происходит резкое нарастание концентраций оксидов In₂O₃ и P₂O₅. Вследствие этого в системе быстро начинают развиваться вторичные взаимодействия с образованием фосфата индия. Вследствие химической природы V₂O₅ ванадий включается в формирующиеся фосфатные каркасы наноразмерных пленок как в виде ванадата InVO₄, так и в виде фосфатов ванадила VO(PO₃)₃ и (VO)₂P₂O₇ (табл. 6), что объясняется гораздо большей кислотностью высшего оксида фосфора по сравнению с таковым для мышьяка.

Согласно [76, 98, 99] стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления при высоких температурах характерен для большинства реакций, где в качестве катализаторов выступают оксиды переходных металлов, поскольку скорости восстановления и реокисления катализатора достаточно велики. При других условиях катализа, например, при изменении температуры, возможен переход от стадийного к ассоциативному механизму, когда происходит одновременное взаимодействие кислорода и окисляемого реагента [76, 98]. Установленное методами РФА, ИКС одновременное наличие в формирующихся в процессе оксидирования гетероструктур V/InP оксидов ванадия в степени окисления +5 и +4 является аргументом в пользу стадийного механизма оксидирования. Однако согласно классическим представлениям [100] каталитические реакции, при протекании которых образованию активирован-



a



b

Рис. 2. Схема химических превращений при термоокислении гетероструктур Me (Ni,Co,V)/GaAs (a) и Me(Ni,Co)/InP (b) с идентификацией стадий по конечному продукту

[Fig. 2. Chemical transformations scheme in the thermooxidation of Me(Ni, Co, V)/GaAs (a) and Me(Ni, Co)/InP (b) heterostructures with stages identification by the final product]

Таблица 6. Состав пленок, сформированных оксидированием гетероструктур V/A^{III}B^V (данные ИКС) [81–83]
[Table 6. Composition of films formed by oxidation of heterostructures V/A^{III}B^V (IR spectroscopy data) [81–83]]

Гетероструктура [Heterostructure]	Режим оксидирования [Oxidation mode]		Соединения (частоты, см ⁻¹) [Connections (frequencies, cm ⁻¹)]	
	T, °C	τ, мин [τ, min]	InP	V ₂ O ₅
V(25 нм)/InP	20	0	InP (625, 653, 683)	V ₂ O ₅ (412)
	500	50	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (952, 980) In(PO ₃) ₃ (1025)	V ₂ O ₅ (412) α-VO(PO ₃) ₃ (1142) (VO) ₂ P ₂ O ₇ (825, 1265) [VO ₄] ³⁻ (788)
	590	50	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (952, 980) In(PO ₃) ₃ (1025)	V ₂ O ₅ (412) α-VO(PO ₃) ₃ (1142) (VO) ₂ P ₂ O ₇ (825, 1265) [VO ₄] ³⁻ (788)
	540	5	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (952, 980) In(PO ₃) ₃ (1025)	V ₂ O ₅ (412) α-VO(PO ₃) ₃ (1142) [VO ₄] ³⁻ (788)
	540	20	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (952, 980) In(PO ₃) ₃ (1025)	V ₂ O ₅ (412) α-VO(PO ₃) ₃ (1142) (VO) ₂ P ₂ O ₇ (825, 1265) [VO ₄] ³⁻ (788)
	540	50	InP (625, 653, 683) In ₂ O ₃ (535, 565) InPO ₄ (952, 980) In(PO ₃) ₃ (1025)	V ₂ O ₅ (412) α-VO(PO ₃) ₃ (1142) (VO) ₂ P ₂ O ₇ (825, 1265) [VO ₄] ³⁻ (788)
V(25 нм)/GaAs	20	0	GaAs (440, 520)	V ₂ O ₅ (412)
	510	20	GaAs (440, 520) β-Ga ₂ O ₃ (475, 525, 675) As ₂ O ₃ (920–930, 1020)	V ₂ O ₅ (412) [VO ₄] ³⁻ (788, 826)
	510	100	GaAs (440, 520) β-Ga ₂ O ₃ (475, 525, 675) As ₂ O ₃ (920–930, 1020) [AsO ₄] ³⁻ (790–900)	V ₂ O ₅ (412) [VO ₄] ³⁻ (788, 826)

ного комплекса предшествует разрыв связей в исходном реагенте (диссоциативный механизм), обладают высокими значениями энергии активации, хотя и меньшими по сравнению с некаталитической реакцией. Низкие значения энергии активации характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно частицы обоих реагентов и активный центр катализатора (синхронный механизм). Для гетероструктур V/InP жесткий метод создания (магнетронное распыление) «навязывает» формирование интерфейсных промежуточных комплексов катализатора V₂O₅ с компонентами по-

лупроводника уже в процессе синтеза, то есть ослабление связи In-P и начало формирования связей In-O и P-O осуществляются одновременно. С учетом низких значений ЭЭА процесса термооксидирования V/InP (табл. 2), неклассических объектов исследования (твердые реагент и катализатор, наноразмерное состояние катализатора) можно говорить о трансформации этих промежуточных комплексов по механизму ассоциативного замещения активированными формами кислорода. В целом схему химических превращений при термооксидировании гетероструктуры V/InP можно представить следующим образом.

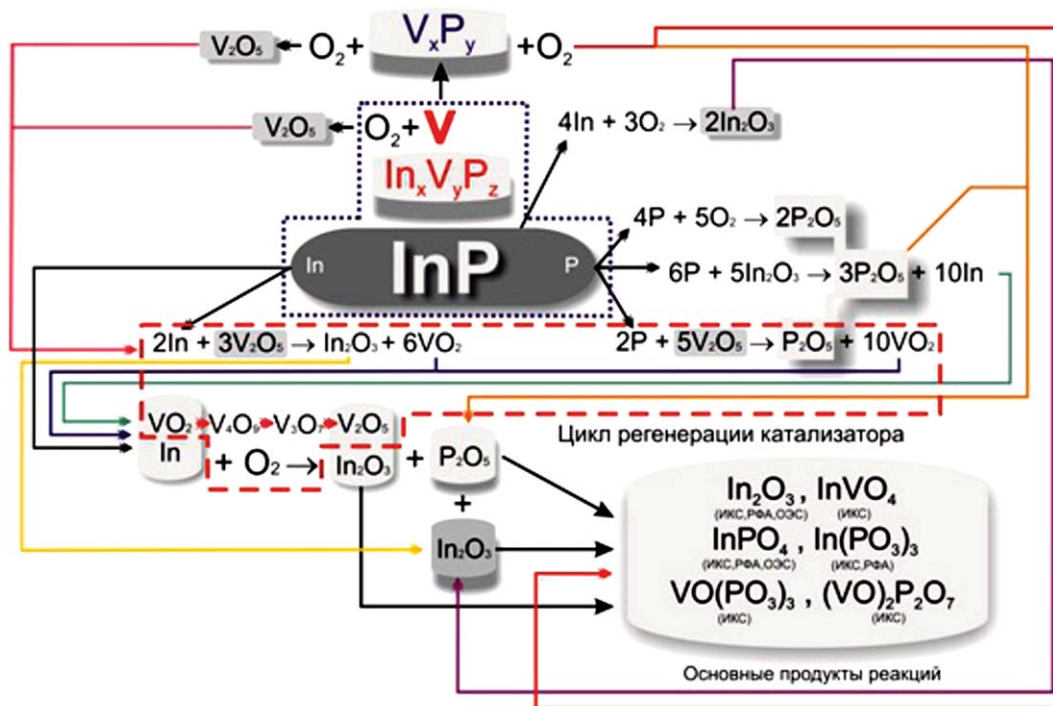


Рис. 3. Схема химических превращений при термоокислении гетероструктуры V/InP с идентификацией стадий по конечному продукту

[Fig. 3. Chemical transformations scheme during thermooxidation of V/InP heterostructure with stages identification by the final product]

Необходимо отметить, что транзитный механизм окисления гетероструктур V/GaAs обусловлен влиянием природы полупроводниковой подложки и характером химических взаимодействий на интерфейсе. Арсениды и фосфиды, являющиеся продуктами термической трансформации переходной области $\text{Me}_x\text{A}_y^{\text{III}}\text{B}_z^{\text{V}}$, сильно различаются по своей термической устойчивости. Согласно [101, 102] у фосфидов намного ярче выражена склонность к термической диссоциации с отщеплением летучего компонента (фосфора) в сравнении с арсенидами, что способствует их быстрому раскислению. Большой вклад в разложение фосфидов с образованием связей P–O вносит и ярко выраженное сродство фосфора к кислороду. Разложение же переходной области для гетероструктур V/GaAs затруднено вследствие большей термической устойчивости арсенидов ванадия, что приводит к возникновению определенного диффузионного барьера и, в значительной мере, изменяет природу активных центров окисления компонентов полупроводника. Кроме того, хотя в работе не обнаружено образование соединений типа VA^{III} при распаде $\text{Me}_x\text{A}_y^{\text{III}}\text{B}_z^{\text{V}}$, полностью нельзя исключить возможность их появления, которое следует ожидать, прежде всего, в

случае V/GaAs (уже при 495 °C в системе ванадий-галлий образуется соединение Ga_{41}V_8 [103]).

Целый спектр фосфатов ($\text{InPO}_4, \text{In}(\text{PO}_3)_3, \text{VO}(\text{PO}_3)_3, (\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$), образующихся при окислении V/InP как за счет вторичных взаимодействий оксидов, так и в результате раскисления фосфидов, преобладающее содержание их в пленках (данные ИКС, УМРЭС) обуславливают улучшение электрофизических характеристик последних (удельное сопротивление достигает величины порядка $10^9\text{--}10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Характерной особенностью пленок, сформированных окислением V/InP, является наличие в них фосфатов ванадила (проявляется склонность ванадия к образованию «иловых» соединений) и ванадатов, которые, будучи изоструктурны фосфат-ионам, включаются в фосфатный каркас пленок, не ухудшая их электрофизические свойства.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на многообразие существующих в настоящее время методов формирования тонкопленочных гетероструктур, до сих пор не решена задача синтеза функциональных наноразмерных плёнок сравнительно простыми и технологичными способами, позволяющими управлять их составом,

наноструктурой и свойствами в широких пределах. Поэтому проблема создания наноразмерных пленок на $A^{III}B^V$ с варьируемыми в зависимости от целевого назначения характеристиками по-прежнему является актуальной.

Рассмотренные выше результаты позволяют утверждать, что нанесенные на поверхность GaAs и InP наноразмерные слои d -металлов Ni, Co, V, изменяя механизм процесса термоокисления полупроводников с собственного на транзитный либо каталитический, оказывают целенаправленное многофункциональное воздействие на состав и свойства формируемых пленок. Эффективное кинетическое и химическое блокирование отрицательного канала связи между стадиями собственного термоокисления InP и GaAs посредством хемостимулятора предотвращает диффузию неокисленного индия в пленки (0.3–0.5 % In против 17 % для собственного оксида, ЛЭ, РФА, ИКС, УМРЭС), сегрегацию мышьяка на внутренней границе раздела (в 2–5 раз возрастает содержание As в виде As_2O_3 , As_2O_5 , $[AsO_4]^{3-}$, РФА, ИКС, УМРЭС) и обеспечивает формирование наноразмерных пленок с полупроводниковыми и диэлектрическими характеристиками (электрическая прочность до 7×10^6 В/см).

При окислении $A^{III}B^V$ с наноразмерным слоем d -металла на поверхности велика роль образующейся переходной нестехиометрической области $Me_xA_y^{III}B_z^V$ на межфазной границе раздела, выступающей в роли определенного диффузионного барьера. Этот фактор исчезает при нанесении на поверхность полупроводников в качестве хемостимуляторов оксидов d -металлов. Кроме того, при напылении слоев оксидов изменяется природа формирующихся активных центров в сравнении с металлами, поскольку в состав таких активных центров кислород входит с самого начала, еще до термического окисления гетероструктур d -MeO/ $A^{III}B^V$. Поэтому весьма перспективным классом хемостимуляторов процессов термоокисления полупроводников $A^{III}B^V$ представляются оксиды переходных металлов, имеющих несколько стабильных степеней окисления.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Благодарность к ф.-м. н., доценту А. Н. Лукину за исследование методом ИКС.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00354 а.

THERMAL OXIDATION AS A METHOD OF FORMATION OF NANOSCALE FUNCTIONAL FILMS ON $A^{III}B^V$ SEMICONDUCTORS: INFLUENCE OF DEPOSITED METAL LAYERS OVERVIEW

© 2018 E. V. Tomina, I. Ya. Mittova, L. S. Zelenina

*Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: tomina-e-v@yandex.ru*

Received 22.01.2018

Abstract. Considered the problems that do not allow to fully realize the enormous potential of application of indium phosphide and gallium arsenide in solid-state electronics. The classical and modern results of the thermal oxidation of $A^{III}B^V$ semiconductors with consideration of process stimulation by photon processing, magnetic pulses, etc. are analyzed and generalized. Particular attention is paid to the fundamental approach to solving the problem of the formation of nanoscale functional films on $A^{III}B^V$, consisting in the use of reasonably selected chemical stimulators introduced into the system in various ways with the aim of changing the mechanism of the thermal oxidation process of semiconductors to chemical stimulated. This ensures the occurrence of new interface reactions with kinetically conjugated and heterogeneously catalytic stages, which in a single process allows: 1) to block the negative communication channel between the reactions of componentwise oxidation under thermal oxidation of pure $A^{III}B^V$; 2) acceleration of the films formation in comparison

with the process of pure A^{III}B^V oxidation, including branching through the products of the chemical stimulator conversion; 3) lowering the operating parameters of the process (temperature, time) and preventing degradation of the films; 4) purposeful changes in the composition and properties of the nanoscale films with the achievement of target characteristics.

Deposited on the GaAs and InP surface nanoscale layers of d-metals (Ni, Co, and V) have a purposeful multifunctional effect on the composition and properties of the formed films, changing the mechanism of the thermal oxidation of semiconductors from mechanism of pure A^{III}B^V oxidation to transit or catalytic. Effective kinetic and chemical blocking of the negative communication channel between the stages of pure InP and GaAs oxidation by used of a chemical stimulator prevents the diffusion of unoxidized indium into films (0.3-0.5 % In versus 17 % native oxide, LE, XRD, IRS, USXRES data), segregation arsenic at the inner interface (the content of As in the form of As₂O₃, As₂O₅, [AsO₄]³⁻ increases 2-5 times XRD, IRS, and USXRES data) and provides the formation of nanoscale films with semiconductor and dielectric characteristics (electrical strength up to 7 × 10⁶ V/cm).

Keywords: indium phosphide, gallium arsenide, thermooxidation, chemostimulator, nanoscale range films.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/472>

ACKNOWLEDGMENTS

The results of the experiment were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

Gratitude to Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor Lukin A. N. for research using the IRS method.

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-03-00354 a.).

REFERENCES

- Punkkinen M. P. J., Laukkanen P., Lang J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Vayrynen I. J., Vitos L. *Physical Review B*, 2011, no. 83, pp. 195329-1-195329-6. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195329
- Sluchinskaja I. A. *Osnovy materialovedeniya i tehnologii poluprovodnikov* [Fundamentals of Materials Science and Semiconductor Technology]. Moscow, Mir Publ., 2002, 376 p. (in Russ.)
- Pasynkov V. V., Sorokin V. S. *Materialy jelektronnoj tehniki* [Materials of Electronic Engineering]. SPb, Lan' Publ., 2001, 368 p. (in Russ.)
- Knunjanc I. L. *Himicheskaja jenciklopedija: v 5 t.* [Chemical Encyclopedia: 5 p.]. Moscow, Sov. jencikl. Publ., 1990, pt. 2, 671 p. (in Russ.)
- Aseeva A. L. *Nanotehnologii v poluprovodnikovoj jelektronike* [Nanotechnology in Semiconductor Electronics]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2004, 368 p. (in Russ.)
- Ismailov I., Sodikov M., Sharipov S. *Izvestija Akademii nauk respubliki Tadjikistan otdelenie fiziko-matematicheskikh, himicheskikh, geologicheskikh i tehniceskikh nauk* [Izvestiya of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan Department of Physical, Mathematical, Chemical, Geological and Technical Sciences], 2012, no. 1 (146), p. 53. (in Russ.)
- Bolkhovityanov Ju. B., Pchelyakov O. P. *Physics-Uspexhi*, 2008, vol. 178, no. 5, pp. 459-480. DOI: 10.3367/UFNr.0178.200805b.0459
- Sychikova Ja. A. *Nanorazmernye struktury na poverhnosti fosfida indija* [Nanosize Structures on the Surface of Indium Phosphide]. LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 127 p. (in Russ.)
- Engström O. *The MOS System*. Cambridge University Press, 2014, 216 p.
- Aderstedt E., Medugorac I., Lundgren P. *Sol. St. Electron*, 2002, vol. 46 (4), pp. 497-500. DOI: 10.1016/S0038-1101(01)00298-2
- Oktyabrsky S. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Springer Science LCC, 2013, 447 p.
- Chistohin I. B., Zhuravlev K. S. *Uspehi prikladnoj fiziki* [Advances in Applied Physics], 2015, vol. 3, no. 1, pp. 85-94. (in Russ.)
- Sheng S. Li *Semiconductor Physical Electronics*. New York, 2006, 708 p.
- Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd, 2015, 554 p.
- Bachhofer H., Reisinger H., Bertagnolli E., von Philipsborn H. *J. Appl. Phys.*, 2011, no. 89 (5), pp. 2791-2800. DOI: 10.1063/1.1343892
- Ahmad S. R., Cartwright M. *Laser Ignition of Energetic Materials*. John Wiley & Sons Ltd, 2015, 425 p. DOI: 10.1002/9781118683521
- Ünlü H., Horing N. J. M., Dabowski J. *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices*. Springer Science LCC, 2015, 674 p. DOI: 10.1007/978-3-319-25340-4
- Alferov Zh. I. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 7, pp. 587-596. DOI: 10.1070/RC2013v082n07ABEH004403

19. Zhukov A. E., Kovsh A. R., Nikitina E. V., Ustinov V. M., Alferov Zh. I. *Semiconductors*, 2007, vol. 41, no. 5, pp. 625-630. DOI: 10.1134/S1063782607050223
20. Berman L. S., Gabaraeva A. D., Kamanin A. V., Karimov I., Kljachkin L. E., Sharonova L. V., Shmidt N. M. *Pis'ma v zhurnal tehnichejskoj fiziki* [Letters to the Journal of Technical Physics], 1996, vol. 22, no. 2, pp. 65-69. (in Russ.)
21. Pulver D., Wilmsen C. W. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2001, vol. 19, pp. 207-214. DOI: 10.1116/1.1342008
22. Beljakova E. D., Gabaraeva A. D., Goreljonok A. T., Karzhavin R. V., Mikushkin V. M., Sysoev S. E., Shmidt N. M. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika* [Surface: Physics, Chemistry, Mechanics], 1992, no. 7, pp. 88-93. (in Russ.)
23. Wilmsen C. W. *Thin Solid Films*, 1976, vol. 39, no 1-2-3, pp. 105-117. DOI: 10.1016/0040-6090(76)90628-3
24. Wilmsen C. W., Ku R. W., Ceib K. M. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1979, vol. 16, no. 5, pp. 1434-1438.
25. Mittova I. Ya. *Vestnik VGU. Serija: Himija, biologija* [Bulletin of the VSU. Series: Chemistry, Biology], 2000, no. 2, pp. 5-12. (in Russ.)
26. Lacuesta T. D. *The InP Surface and its Native Oxide*. Perth: Murdoch University, 1991, 210 p.
27. Wager J. F., Wilmsen C. W. *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, no. 1, pp. 812-814. DOI: 10.1063/1.327302
28. Spicer W. E., Weber E. R., Liliental-Weber Z., Lindau I. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1988, vol. 6, no. 4, pp. 1245-1251. DOI: 10.1116/1.584244
29. Warren A. C., Woodall J. M., Kirchner P. D., Yin X., Pollak F., Melloch M. R., Otsuka N., Mahalingam K. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, pp. 4617-4620. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.4617
30. Spicer W. E., Skeath P., Lindau I., Chye P. *Physical Review Letters*, 1980, vol. 44, pp. 420-423. DOI: 10.1103/PhysRevLett.44.420
31. Allwood D. A., Carline R. T., Mason N. J., Pickering C., Tanner B. K., Walker P. J. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 364, pp. 33-39. DOI: 10.1016/S0040-6090(99)00959-1
32. Guillén-Cervantes A., Rivera-Alvarez Z., Lopez-Lopez M., Lopez-Luna E., Hernandez-Calderon I. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 373, pp. 159-163. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01126-3
33. Pakes A., Skeldon P., Thompson G. E., Hussey R. J., Moisa S., Sproule G. I., Landheer D., Graham M. J. *Surface and Interface Analysis*, 2002, vol. 34, pp. 481-484. DOI: 10.1002/sia.1343
34. Torhov N. A. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 10, pp. 1205-1213. DOI: 10.1134/1.1619513.
35. Tomashpolskii Y. Y., Sadovskaya N. V., Grigor'eva G. A. *The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, no. 9, pp. 95. DOI: 10.7868/S0207352813090175
36. Emel'janov A. V., Portnov S. M. *The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 1995, no. 9, pp. 65-70.
37. Habibulin I. M. Diss. cand. chem. nauk. Stavropol, 1999, 110 p.
38. Isakov D. S., Korobov P. P., Habibullin I. M., Valjuhov D. P. *Vestnik Severo-Kavkazskogo federal'nogo universiteta* [Bulletin of the North-Caucasian Federal University], 2010, no. 2, pp. 40-45. (in Russ.)
39. Schmuki P., Hussey, R. J., Sproule, G. I., Tao Y., Wasilewski Z. R., McCaffrey J. P., Graham M. J. *Corrosion Science*, 1999, vol. 41, pp. 1467-1474. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00172-3
40. Nikolaev Ju. A., Rud' V. Ju., Rud' Ju. V., Terukov E. I. *Pis'ma v zhurnal tehnichejskoj fiziki* [Technical Physics Letters], 2007, vol. 33, no. 4, pp. 331-315. DOI: 10.1134/S1063785007040128
41. Levin M. N., Semenova G. V., Tatarintsev A. V., Shumskaya O. N. *Pis'ma v zhurnal tehnichejskoj fiziki* [Technical Physics Letters], 2005, vol. 31, no. 9, pp. 762-764. DOI: <https://doi.org/10.1134/1.2061739>
42. Semenova G. V., Shumskaya O. N., Tatarintzev A. V., Dolgoplova E. A., Dronov M. A., Levin M. N. *Condensed Matter and Interphase*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 150-153. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_07_2_2005_007.pdf (in Russ.)
43. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1991, vol. 318, no. 1, pp. 139-143.
44. Benmoussa M., Ibnouelghazi E., Bennouna A., Ameziane E. L. *Thin Solid Films*, 1995, vol. 265, no. 1-2, pp. 22-28. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06617-9
45. Oreshkin V. V., Sedoj V. S., Chemezova L. I. *Prikladnaya Fizika* [Applied Physics], 2001, no. 3, pp. 94-102. (in Russ.)
46. Vinichenko D. A., Zlomanov V. P., Vasil'ev V. A., Seregin D. S., Berezina O. Y. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 3, pp. 330-335. DOI: 10.1134/S0020168511030216
47. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Borzakova G. V. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 12, pp. 2480-2483. (in Russ.)
48. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Makeeva N. N. *Zhurnal neorganicheskoj himii* [Russian Journal of Inorganic Chemistry], 1991, vol. 36, no. 12, pp. 3072-3076. (in Russ.)
49. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Gubova L. V., Makeeva N. N. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 7, pp. 1360-1364. (in Russ.)
50. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Golovenko N. A., Agapov B. L. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1993, vol. 29, no. 5, pp. 603-606. (in Russ.)
51. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Agapov B. L., Maksimova O. V., Borzakova G. V. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1993, vol. 29, no. 6, pp. 774-777. (in Russ.)
52. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Borzakova G. V., Litvinenko E. V. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1994, vol. 30, no. 5, pp. 612-615. (in Russ.)
53. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Soshnikov S. V., Kashkarov V. L. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1996, vol. 30, no. 7, pp. 1218-1221. (in Russ.)

54. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Tomina E. V., Antipko S. L. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1999, vol. 44, no. 1, pp. 15–19.
55. Mittova I. Ya., Lavrushina S. S., Afonchikova A. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 49, no. 8, pp. 1138–1142.
56. Mittova I. Ya., Lavrushina S. S., Kashkarov V. M., Lebedeva E. V., Popelo A. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 51, no. 8, pp. 1163–1166. DOI: 10.1134/S0036023606080031
57. Mittova I. Ya., Puhova V. V., Klementeva I. F., Semenov V. N., Kashkarov V. M. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1988, vol. 24, no. 9, pp. 1431–1434. (in Russ.)
58. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terehov V. A., Kashkarov V. M., Shhukarev A. V., Soshnikova M. A. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1996, vol. 32, no. 9, pp. 917–919.
59. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terehov V. A. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1993, vol. 29, no. 5, pp. 598–601. (in Russ.)
60. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terehov V. A., Shhukarev A. V. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 1997, vol. 33, no. 6, pp. 543–545.
61. Mittova I. Ya., Soshnikov I. M., Terehov V. A., Semenov V. N. *Neorganicheskie Materialy* [Inorganic Materials], 2000, vol. 36, no. 10, pp. 975–978.
62. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R. *Russian Chemical Reviews*, 1991, vol. 60, no. 9, pp. 1898–1919. DOI: 10.1070/RC1991v060n09ABEH001122
63. Mittova I. Ya., Vasil'eva V. V., Terehov V. A. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1988, vol. 24, no. 12, pp. 1941–1944. (in Russ.)
64. Mittova I. Ya., Vasil'eva V. V., Semenov V. N. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1988, vol. 24, no. 4, pp. 539–541. (in Russ.)
65. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Semenov V. N. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 6, pp. 908–911. (in Russ.)
66. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 9, pp. 1829–1832. (in Russ.)
67. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Koljukaeva I. A. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 12, pp. 1954–1958. (in Russ.)
68. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Koljukaeva I. A. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1989, vol. 25, no. 8, pp. 1244–1248. (in Russ.)
69. Mittova I. Ya., Sviridova V. V., Fetisova S. V. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, vol. 27, no. 12, pp. 2488–2490. (in Russ.)
70. Mittova I. Ya., Pshestanchik V. R., Malyshev O. M. *Izvestiya AN SSSR. Seriya Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1992, vol. 28, no. 5, pp. 2041–2044. (in Russ.)
71. Mittova I. Ya., Kostjukov V. F., Pshestanchik V. R., Kashkarov V. M., Prokin A. N. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2001, vol. 46, no. 5, pp. 818–822. (in Russ.)
72. Mittova I. Ya., Kostjukov V. F., Pshestanchik V. R., Kashkarov V. M. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, vol. 47, no. 6, pp. 886–891. (in Russ.)
73. Penskoj P. K., Kostryukov V. F., Kutsev S. V., Kuznetsova I. V., Pshestanchik V. R., Mittova I. Ya. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, vol. 54, no. 10, pp. 1564–157. DOI: 10.1134/S0036023609100118
74. Penskoj P. K., Mittova I. Ya., Kostryukov V. F., Kononova E. Yu., Reutova E. A. *Condensed Matter and Interphase*, 2008, vol. 10, no. 3, pp. 236–243. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_10_3_2008_005.pdf (in Russ.)
75. Roginskij S. Z. *Geterogennyj kataliz. Nekotorye voprosy teorii* [Heterogeneous Catalysis. Some Questions of Theory]. Moscow, Nauka Publ., 1979, 416 p. (in Russ.)
76. Krylov O. V. *Geterogennyj kataliz* [Heterogeneous Catalysis]. Moscow, Akademkniga Publ., 2004, 679 p. (in Russ.)
77. Lobanov N. N., Izotov A. D., Pashkova O. N., Sanygin V. P. *Inorganic Materials*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 541–545. DOI: 10.7868/S0002337X14060116
78. Mollaev A. Ju., Arslanov R. K., Kamilov I. K., Novotortsev V. M., Marenkin S. F., Jamamedov R. G., Kholachev P. P., Fedorchenko I. V. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2013, vol. 77, no. 10, pp. 1437–1441. DOI: 10.7868/S0367676513100293 (in Russ.)
79. Ievlev V. M., Maksimenko A. A., Sitnikov A. I., Solntsev K. A., Chernyavsky A. S., Dontsov A. I. *Materialovedenie* [Inorganic Materials: Applied Research], 2016, no. 2, pp. 37–40. (in Russ.)
80. Ievlev V. M., Kannykin S. V., Il'ina T. N., Volodina M. S., Bobrinskaya E. V., Baikin A. S., Vavilova V. V., Serikov D. V. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 7, pp. 677–685. DOI: 10.7868/S0002337X1607006X
81. Sukhochev A. S., Tomina E. V., Mittova I. Ya. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, vol. 34, no. 6, pp. 724–741. DOI: 10.1134/S1087659608060102
82. Tomina E. V., Sukhochev A. S., Meshherjakova E. K., Mittova I. Ya. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika* [Surface: Physics, Chemistry, Mechanics], 2008, no. 11, pp. 88–92. (in Russ.)
83. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 3, pp. 263–267. DOI: 10.1007/s10789-005-0108-y
84. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A., Horoshordina A. O. *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, no. 5,

- pp. 519–523. DOI: 10.1023/B:INMA.0000027588.78546.af
85. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Suhochev A. S., Prokin A. N., Vasjukevich A. O. *Russian Microelectronics*, 2002, vol. 31, no. 2, pp. 99–103. DOI: 10.1023/A:1014385224423
86. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A. *Condensed Matter and Interphase*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 72–76. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_07_1_2005_013.pdf (in Russ.)
87. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Suhochev A. S., Vasjukevich A. O. *Inorganic Materials*, 2003, vol. 39, no. 12, pp. 1284–1287. DOI: 10.1023/B:INMA.0000008914.56903.be
88. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, 1986, 425 p.
89. Pechkovskij V. V. *Atlas IK-spektrov ortofosfatov* [Atlas of IR Spectra of Orthophosphates]. Moscow, Nauka Publ., 1981, 218 p. (in Russ.)
90. Mel'nikova R. Ja. *Atlas IK-spektrov fosfatov* [Atlas of IR Spectra of Phosphates]. Moscow, Nauka Publ., 1985, 235 p. (in Russ.)
91. Breza Ju., Venger E. F., Konakova R. V., Ljapin V. G., Milenin V. V., Statov V. A., Thorik Ju. A. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika* [Surface: Physics, Chemistry, Mechanics], 1998, no. 5, pp. 110–127. (in Russ.)
92. Williams M. D., Petro W. G., Kendelewicz T., Pan S. H., Lindau I., Spicer W. E. *Solid State Commun.*, 1984, vol. 51, no. 10, pp. 819–822. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90475-7
93. Han Q., Schmidt-Fetzer R. *Z. fur Metallkunde*, 1993, vol. 84, no. 9, pp. 605–612.
94. Rozhanskij N. V., Akimov A. G. *Poverhnost'. Fizika, himija, mehanika* [Surface: Physics, Chemistry, Mechanics], 1990, no. 12, pp. 57–68. (in Russ.)
95. Glushko V. P. *Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv. Spravochnoe izdanie* [Thermodynamic Properties of Individual Substances. Reference edition]. Moscow, Nauka Publ., pt. I–IV, 1985. (in Russ.)
96. *STM Powder Diffraction Data Card File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards*. Pennsylvania, 1972.
97. *PC-PDF 2 Database (Sets1-45). PDF Card Retrieval / ed. by R. Jenkins, R. Anderson, G.J. McCarthy*. JCPDS – International Center for Diffraction Data, 1995.
98. Gates B., Katzer G., Schuit G. *Chemistry of Catalytic Processes*. New York, McGraw-Hill, 1979, 551 p.
99. Krylov O. V., Kiselev V. F. *Adsorbicija i kataliz na perehodnyh metallah i ih oksidah* [Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides]. Moscow, Himija Publ., 1981, 286 p. (in Russ.)
100. Krasnov K. S. *Fizicheskaja himija: v 2-h kn* [Physical Chemistry: in 2 books]. Moscow, Vyssh. shk. Publ., pt. 1, 2001, 318 p. (in Russ.)
101. Poraj-Koshica M. A. *Strukturnaja neorganicheskaja himija: v 3 t.* [Structural Inorganic Chemistry: 3 p.]. Moscow, Mir Publ., pt. 3, 1987, 563 p. (in Russ.)
102. Samsonov G. V., Verejkina L. L. *Fosfidy* [Phosphides]. Kiev, Izdatel'stvo Akademii Nauk USSR Publ., 1961, 128 p. (in Russ.)
103. Lyakishev N. P. *Diagrammy sostojanija dvojnyh metallicheskih sistem* [Diagrams of the State of Double Metal Systems]. Moscow, Mashinostroenie Publ., pt. 1, 1996, 992 p. (in Russ.)

Томина Елена Викторовна – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Миттова Ирина Яковлевна – д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: imittova@mail.ru

Зеленина Лидия Сергеевна – аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208356; e-mail: Lidiya.Zelenina@yandex.ru

Elena V. Tomina – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Irina Y. Mittova – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

Lidiya S. Zelenina – postgraduate of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208356, e-mail: Lidiya.Zelenina@yandex.ru